

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2005年 1月18日
Date of Application:

出願番号 特願2005-010691
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2005-010691

出願人 宇部興産株式会社
Applicant(s):

2006年 4月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中嶋

特許庁
長官
印

【官機名】

【整理番号】

【あて先】

【国際特許分類】

付印用

KY101346

特許庁長官殿

C08F136/06

C08L 9/00

【発明者】

【住所又は居所】

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化

学工場内

岡本 尚美

【氏名】

【発明者】

【住所又は居所】

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化

学工場内

永久 光春

【氏名】

【特許出願人】

【識別番号】

【氏名又は名称】

【代表者】

000000206

宇部興産株式会社

常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

012254

【納付金額】

16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【請求項 1】

(A) (1) 水分の濃度が調節された、1, 3-ブタジエンと炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物に、有機アルミニウム化合物と可溶性コバルト化合物から得られるシス-1, 4重合触媒を添加して1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合する工程、引きシス-1, 4重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物と一般式A1R3(但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である)で表される有機アルミニウム化合物とニ硫化炭素とから得られる触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンを1, 2重合する工程から得られたビニル・シス-ボリブタジエン、及び、(B)上記シス-1, 4重合触媒を添加して1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合する工程で得られたシス-ボリブタジエンを溶液混合することを特徴とするビニル・シス-ボリブタジエンゴム(a)20~80重量%と、(a)以外のジエン系ゴム(b)80~20重量%とからなるゴム成分(a)+(b)100重量部とゴム補強剤(c)22~55重量部とからなることを特徴とするペーストレッド用ゴム組成物。

【請求項 2】

前記ビニル・シス-ボリブタジエンゴム(a)の製造工程において、前記(A)(2)の前記ビニル・シス-ボリブタジエンゴム(a)の製造工程において、前記(A)で得られた1, 3-ブタジエンを1, 2重合する工程の重合温度が-5~50°Cであることを特徴とする請求項1に記載のペーストレッド用ゴム組成物。

【請求項 3】

前記ビニル・シス-ボリブタジエンゴム(a)の製造工程において、前記(A)で得られたビニル・シス-ボリブタジエンの沸騰n-ヘキサン不溶分の割合(HI)が10~60重量%であることを特徴とする請求項1~2に記載のペーストレッド用ゴム組成物。

【請求項 4】

前記ビニル・シス-ボリブタジエンゴム(a)において、(A)(1)のシス-1, 4重合する工程で得られたシス-ボリブタジエンの5%トルエン溶液粘度(Tcp)が150~250であることを特徴とする請求項1~3に記載のペーストレッド用ゴム組成物。

【請求項 5】

(a)以外のジエン系ゴム(b)が、天然ゴム及び/又はポリイソブレンであることを特徴とする請求項1~4に記載のペーストレッド用ゴム組成物。

【請求項 6】

ゴム補強剤(c)がカーボンブラックであることを特徴とする請求項1~5に記載のペーストレッド用ゴム組成物。

【発明の名称】ペーストレッド用ゴム組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、ペーストレッド用ゴム組成物に関するものであり、さらに詳しくは、タイヤの内部発熱性と押出し加工性をバランス良く両立させた新規なビニル・シスボリブタジエンによるペーストレッド用ゴム組成物に関するものである。また、本発明のタイヤに使用されるゴム組成物は、更にタイヤにおけるキャップトレッド、サイドウォール、ランフラットタイヤのサイド補強層、カーカス、ベルト、スティフナー、インナーライナー、チエットタイヤ、ピード等のタイヤ部材や、防振ゴム、ホース、ベルト、ゴムロール、ゴムクリーファー、ビード等のタイヤ部材や、防振ゴム、ホース、ベルト、ゴムロール、ゴムクリーファー、靴底ゴムなどの工業製品、その他のコンポジット、接着剤、プラスチックの改質剤などにも用いる事ができる。

【背景技術】

【0002】

ボリブタジエンは、いわゆるミクロ構造として、1,4一位での重合で生成した結合部分（1,4一構造）と1,2一位での重合で生成した結合部分（1,2一構造）とが分子鎖中に共存する。1,4一構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1,2一構造は、ビニル基を側鎖とする構造をとる。

【0003】

従来、ビニル・シスボリブタジエンゴム組成物の製造方法は、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒で行われてきた。これらの溶媒を用いると重合溶液の粘度が高く攪拌、伝熱、移送などに問題があり、溶媒の回収には過大なエネルギーが必要であった。

【0004】

上記の製造方法としては、前記の不活性有機溶媒中で水、可溶性コバルト化合物と一般式A₁R_nX_{3-n}（但しRは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基であり、Xはハロゲン元素であり、nは1・5～2の数字）で表せる有機アルミニウム基から得られた触媒を用いて1,3-ブタジエンをシス1,4重合してBRを製クロライドから得られた触媒を用いて1,3-ブタジエン及び/または前記溶媒を添加するか或いは添加しないで可溶性コバルト化合物と一般式A₁R₃（但しRは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である）で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られる触媒を存在させて1,3-ブタジエンをシンジオタクチック1,2重合（以下、1,2重合と略す）する方法（例えば、特公昭49-17666号公報（特許文献1）、特公昭49-17667号公報（特許文献2）参照）は公知である。

【0005】

また、例えば、特公昭62-171号公報（特許文献3）、特公昭63-36324号公報（特許文献4）、特公平2-37927号公報（特許文献5）、特公平2-3808号公報（特許文献6）、特公平3-63566号公報（特許文献7）には、二硫化炭素を存在下又は不在下に1,3-ブタジエンをシス1,4重合して製造、さらには製造したの後、1,3-ブタジエンと二硫化炭素を分離・回収して二硫化炭素を実質的に含有しない後に1,3-ブタジエンと二硫化炭素を循環させる方法などが記載されている。更に特公平4-48815号公報（特許文献8）には配合物のダイスウェル比が小さく、その加硫物がタイヤのサイドウォールとして好適な引張応力と耐屈曲亀裂成長性に優れたゴム組成物が記載されている。

【0006】

また、特開2000-44633号公報（特許文献9）には、n-ブタン、シス2-ブテン、トランス-2-ブテン、及びブテン-1などのC₄留分を主成分とする不活性有機溶媒中で製造する方法が記載されている。この方法でのゴム組成物が含有する1,2-ブタジエンは短纖維結晶であり、短纖維結晶の長軸長さの分布が纖維長さの98%以上

$n-v$ 、 0.5μ 111 个側面のソ、 1.10 以上 $n-v$ 、 2μ 111 个側面のものへ $n-v$ 駆除され、何れかにゴム組成物はシス 1, 4 ポリブタジエンゴム（以下、BR と略す）の成形性や引張応力、引張強さ、耐屈曲亀裂成長性などを改良されることが記載されている。しかしながら、用途によっては種々の特性が改良されたゴム組成物が求められていた。

[0 0 0 7]

- 【特許文献1】特公昭49-17666号公報
- 【特許文献2】特公昭49-17667号公報
- 【特許文献3】特公昭62-171号公報
- 【特許文献4】特公昭63-36324号公報
- 【特許文献5】特公平2-37927号公報
- 【特許文献6】特公平2-38081号公報
- 【特許文献7】特公平3-63566号公報
- 【特許文献8】特公平4-48815号公報
- 【特許文献9】特開2000-44633号公報

[0 0 0 8]

一般にタイヤは、操縦性、耐久性等に優れることが要求され、特に安全面では湿潤路面でのウェットスキッド性に優れることが要求される。また、近年の省資源化の社会的要求に基づき、タイヤにおいては転がり抵抗の小さいタイヤ、即ちエネルギー損失の小さいタイヤの研究開発が行われている。自由回転のタイヤで消費されるエネルギー損失は、タイヤ構造などによっても変化するが、トレッド部で全体の約 $1/2$ が消費される。従って、トレッドゴムのエネルギー損失を減少させれば、転がり時のエネルギー損失が小さいタイヤが得られる。

【 0 0 0 9 】

そこで、トレッドゴムのエネルギー損失が小さくなるように改質することが試みられて いる。しかし、かかるゴムの改質はウェットスキッド性を低下させる傾向にある。転がり抵抗の改良とウェットスキッド性の改良は一般的に相反する事項なので、これらを両立するため、タイヤ構造に種々の改良工夫が試みられている。その工夫の一つとして、トレッドをキャップトレッドとペーストレッドとの二層化することが挙げられる。即ち、ウェットスキッド性に優れるキャップトレッドとエネルギー損失の小さいペーストレッドとにトレッドを二層化して、全体としてのタイヤのウェットスキッド性を高め、且つエネルギー損失を低下させようというものである。

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

ベーストレッド用ゴムとしては、低発熱性のゴムが要求される。低発熱性のゴムとしては、天然ゴム、イソブレンゴム、cis-1,4-ポリブタジエンゴムが挙げられ、これらのゴムにカーボンブラックを配合したものが用いられる。ゴム以外で低発熱性を引き出すには、粒子径の大きい低補強性のカーボンブラックを使用したりカーボンブラックの配合量の低減が考えられるが、これらの方はゴムの弾性率や耐疲労性を低下させたり、ダイスウェルが大きくなるという問題が発生してしまう。また、ナイロンやビニロンの短纖維を配合してゴムを高弾性化することで低発熱性を引き出す方法もあるが、これらの短纖維はゴムとの接着が不十分なので疲労寿命が短いという欠点を有している。

(0 0 1 1)

一方、乗用車用タイヤにおいてキャップ／ベース方式を採用する際は、キャップトレッドとペーストレッドの共押出時において、両部材間のダイスウェルが異なることで押出物が反り返るという問題が生じる。この問題はペーストレッドゴムのダイスウェルが小さくなれば解消する方向にあり、高補強性のカーボンブラックを多量配合すればダイスウェルは小さくなるが、発熱が大きくなるので、ダイスウェルと低発熱を同時に満足する方法が望まれている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【発明】
本発明は、加硫物が低発熱性で、ダイスウェルの小さいペーストレッド用ゴム組成物を得ることを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、(A) (1) 水分の濃度が調節された、1, 3-ブタジエンと炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物に、有機アルミニウム化合物と可溶性コバルト化合物から得られるシス-1, 4重合触媒を添加して1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合する工程、引き続き、(2) 得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物と一般式A1 R₃ (但し、Rは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である)で表される有機アルミニウム化合物とニ硫化炭素とから得られる触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンを1, 2重合する工程から得られたビニル・シスボリブタジエン、及び、(B) 上記シス-1, 4重合触媒を添加して1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合する工程で得られたシスボリブタジエンを溶液混合することを特徴とするビニル・シスボリブタジエンゴム (a) 20～80重量%と、(a) 以外のジエン系ゴム (b) 80～20重量%とからなるゴム成分 (a)+(b) 100重量部とゴム補強剤 (c) 25～55重量部とからなることを特徴とするペーストレッド用ゴム組成物に関する。

【0014】

また、本発明は、前記ビニル・シスボリブタジエンゴム (a) の製造工程において、前記(A) (2) の1, 3-ブタジエンを1, 2重合する工程の重合温度が-5～50℃であることを特徴とするペーストレッド用ゴム組成物に関する。

【0015】

また、本発明は、前記ビニル・シスボリブタジエンゴム (a) の製造工程において、前記(A) で得られたビニル・シスボリブタジエンの沸騰n-ヘキサン不溶分の割合 (H_I) が10～60重量%であることを特徴とするペーストレッド用ゴム組成物に関する。

【0016】

また、本発明は、前記ビニル・シスボリブタジエンゴム (a) において、(A) (1) のシス-1, 4重合する工程で得られたシスボリブタジエンの5%トルエン溶液粘度 (T_{Cp}) が150～250であることを特徴とするペーストレッド用ゴム組成物に関する。

【0017】

また、本発明は、(a) 以外のジエン系ゴム (b) が、天然ゴム及び/又はポリイソブレンであることを特徴とするペーストレッド用ゴム組成物に関する。

【0018】

また、本発明は、ゴム補強剤 (c) がカーボンブラックであることを特徴とするペーストレッド用ゴム組成物に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明のビニル・シスボリブタジエンゴム (a) は、(A) (1) 水分の濃度が調節された、1, 3-ブタジエンと炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物に、有機アルミニウム化合物と可溶性コバルト化合物から得られるシス-1, 4重合触媒を添加して1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合する工程、引き続き、(2) 得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物と一般式A1 R₃ (但し、Rは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である)で表される有機アルミニウム化合物とニ硫化炭素とから得られる触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンを1, 2重合する工程から得られたビニル・シスボリブタジエン、及び、(B) 上記シス-1, 4重合触媒を添加して1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合する工程で得られたシスボリブタジエンと混合することにより製造される。

上記 (A) ビニル・シス-ポリブタジエンは、例えば以下の製造方法で好適に得られる

[0 0 2 1]

炭化水素系溶媒として、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、1-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ベンタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、上記のオレフィン化合物やシス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられ、1,3-ブタジエンモノマーそのものを重合溶媒に用いて製造しても良い。中でも、トルエン、シクロヘキサン、あるいは、シス-2-ブテンとトランス-2-ブテンとの混合物などが好適に用いられる。

[0 0 2 2]

次に1, 3-ブタジエンと前記溶媒とを混合して得られた混合媒体中の水分の濃度を調節する。水分は前記媒体中の有機アルミニウムクロライド1モル当たり、好ましくは0.1～1.0モル、特に好ましくは0.2～1.0モルの範囲である。この範囲以外では触媒活性が低下したり、シス1, 4構造含有率が低下したり、分子量が異常に低下又は高くなったり、重合時のゲルの発生を抑制することができず、このため重合槽などへのゲルの付着が起り、更に連続重合時間を延ばすことができないので好ましくない。水分の濃度を調節する方法は公知の方法が適用できる。多孔質濾過材を通して添加・分散させる方法（特開平4-85304号公報）も有効である。

[00231]

水分の濃度を調節して得られた溶液には有機アルミニウム化合物を添加する。有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムプロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキプロマイド、アルキルアルミニウムジクロライド等である。

[0 0 2 4]

具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムを挙げることができる。さらに、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機アルミニウムハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機アルミニウム化合物も含まれる。これらの有機アルミニウム化合物は、二種類以上併用することができる。

〔0025〕

有機アルミニウム化合物の使用量の具体例としては、1, 3-ブタジエンの全量1モル当たり0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモルが好ましい。

[0026]

次いで、有機アルミニウム化合物を添加した混合媒体に可溶性コバルト化合物を添加してシス1, 4重合する。可溶性コバルト化合物としては、炭化水素系溶媒を主成分とする不活性媒体又は液体1, 3-ブタジエンに可溶なものであるか又は、均一に分散できる、例えばコバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナートなどコバルトの β -ジケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のようなコバルトの β -ケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトの β -ケト酸エステル錯体、コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げることができる。可溶性コバルト化合物の使用量は1, 3-ブタジエンの1モル当たり0. 001ミリモル以上、特に0. 005ミリモル以上であることが好ましい。また可溶性コバルト

トルコヤ通过对の有機アルミニウムノロノウドリセルビハクノシノは10以上とのノ、特に50以上であることが好ましい。また、可溶性コバルト化合物以外にもニッケルの有機カルボン酸塩、ニッケルの有機錯塩、有機リチウム化合物、ネオジウムの有機カルボン酸塩、ネオジウムの有機錯塩を使用することも可能である。

【0027】

シス1、4重合する温度は0℃を超える温度～100℃、好ましくは10～100℃、更に好ましくは20～100℃までの温度範囲で1、3-ブタジエンをシス1、4重合する。重合時間（平均滞留時間）は10分～2時間の範囲が好ましい。シス1、4重合後のポリマー濃度は5～26重量%となるようにシス1、4重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽（重合器）内にて溶液を攪拌混合して行う。重合に用いる重合槽としては高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号に記載された装置を用いることができる。

【0028】

本発明のシス1、4重合時に公知の分子量調節剤、例えばシクロオクタジエン、アレン、メチルアレン（1、2-ブタジエン）などの非共役ジエン類、又はエチレン、プロピレン、ブテン-1などの α -オレフィン類を使用することができる。又重合時のゲルの生成を更に抑制するために公知のゲル化防止剤を使用することができる。

【0029】

重合生成物の特性としては、シス-1、4構造含有率が一般に90%以上、特に95%以上であることが好ましく、ムーニー粘度（ML₁₊₄ 100℃；以下MLと略す）は10～130、特に15～80が好ましく、5%トルエン溶液粘度（TcP）は150～250であることが好ましく、実質的にゲル分を含有しない。

【0030】

次いで、前記の如くして得られたシス1、4重合物に1、3-ブタジエンを添加しても添加しなくてもよい。そして、一般式A1R₃で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素、必要なら前記の可溶性コバルト化合物を添加して1、3-ブタジエンを1、2重合してビニル・シスボリブタジエンゴム（VCR）を製造する。一般式A1R₃で表せる有機アルミニウム化合物としてはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを好適に挙げることができる。有機アルミニウム化合物は1、3-ブタジエン1モル当量を好適に挙げることができる。二硫化炭素は特に限定たり0.1ミリモル以上、特に0.5～50ミリモル以上である。二硫化炭素の濃度は20ミリモル/以下、特に好ましくは0.01～10ミリモル/Lである。二硫化炭素の代替としては公知のイソチオシアノ酸フェニルやキサントゲン酸化合物を使用してもよい。

【0031】

1、2重合する温度は-5～100℃が好ましく、特に-5～50℃が好ましい。1、2重合する際の重合系には前記のシス重合液100重量部当たり1～50重量部、好ましくは1～20重量部の1、3-ブタジエンを添加することで1、2重合時の1、2-ボリュームの収量を増大させることができる。重合時間（平均滞留時間）は10分～2時間の範囲が好ましい。1、2重合後のポリマー濃度は9～29重量%となるように1、2重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽（重合器）内にて重合溶液を攪拌混合して行う。1、2重合に用いる重合槽としては1、2重合中に更に高粘度となり、ポリマーが付着しやすいので高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号公報に記載された装置を用いることができる。

【0032】

重合反応が所定の重合率に達した後、常法に従って公知の老化防止剤を添加することができる。老化防止剤の代表としてはフェノール系の2、6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール（BHT）、リン系のトリノニルフェニルフオスファイト（TNP）、硫黄系の4、6-ビス(オクチルチオメチル)-0-クレゾール、ジラウリル-3、3'-チオジプロピ

イナード (11) レノなしに手りつれる。半ばじむ性以上組み合ひに用ひしむ、セ化防止剤の添加は V C R 1 0 0 重量部に対して 0. 0 0 1 ~ 5 重量部である。次に重合停止剤を重合系に加えて停止する。例えは重合反応終了後、重合停止槽に供給し、この重合溶液にメタノール、エタノールなどのアルコール、水などの極性溶媒を大量に投入する方法、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、塩化水素ガスを重合溶液に導入する方法などの、それ自体公知の方法である。次いで通常の方法に従い生成したビニル・シスボリブタジエン（以下、V C R と略）を分離、洗浄、乾燥する。

[0 0 3 3]

このようにして得られたビニル・シス-ポリブタジエンの沸騰n-ヘキサン不溶分の割合(HI)が10~60重量%であることが好ましく、特に30~50重量%が好ましい。沸騰n-ヘキサン可溶分はミクロ構造が90%以上のシス1,4-ポリブタジエンである。

[0 0 3 4]

このようにして得られたVCRを分離取得した残部の未反応の1,3-ブタジエン、不活性媒体及び二硫化炭素を含有する混合物から蒸留により1,3-ブタジエン、不活性媒体として分離して、一方、二硫化炭素を吸着分離処理、あるいは二硫化炭素付加物の分離処理によって二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素を実質的に含有しない1,3-ブタジエンと不活性媒体とを回収する。また、前記の混合物から蒸留によって3成分を回収して、この蒸留から前記の吸着分離あるいは二硫化炭素付着物分離処理によって二硫化炭素を分離除去することによっても、二硫化炭素を実質的に含有しない1,3-ブタジエンと不活性媒体とを回収することもできる。前記のようにして回収された二硫化炭素と不活性媒体とは新たに補充した1,3-ブタジエンを混合して使用される。

[0035]

本発明による方法で連続運転すると、触媒成分の操作性に優れ、高い触媒効率で工業的に有利に V C R を連続的に長時間製造することができる。特に、重合槽内の内壁や攪拌翼、その他攪拌が緩慢な部分に付着することもなく、高い転化率で工業的に有利に連続製造できる。

[0 0 3 6]

前記(B)シリコーンポリブタジエンは、例えは以下の製造方法で好適に得られる。

[0037]

上記(A) (1) の製造方法、すなわち、シスー1, 4重合触媒を添加して1, 3-ブタジエンをシスー1, 4重合する工程と同様にして製造できる。

[0038]

得られたシス-ポリブタジエンは、シス1,4-構造含有率が一般に90%以上、特に95%以上であることが好ましく、ムーニー粘度(ML₁₊₄ 100°C; 以下MLと略す)は10~130、特に15~80が好ましく、5%トルエン溶液粘度(Tcp)が30~250であることが好ましく、実質的にゲル分を含有しない。

[00391]

本発明のビニル・シス-ポリブタジエンゴム (a) は、(A) ビニル・シス-ポリブタジエンと (B) シス-ポリブタジエンとを溶液混合して得られ、当該ビニル・シス-ポリブタジエンゴム (a) における (A) と (B) の割合は、(A) / (B) = 10 ~ 50 重量% / 90 ~ 50 重量% であることが好ましい。

100401

次に、本発明に使用されるペーストレッド用ゴム組成物は、前記のビニル・シスボリブタジエン(a)、(a)以外のジエン系ゴム(b)、ゴム補強剤(c)を配合してなる。

10.04.11

前記のジエン系ゴム (b) としては、ハイシスボリブタジエンゴム、ローシスボリブタジエンゴム (BR)、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、乳化重合若しくは溶液重合スチレンブタジエンゴム (SBR)、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)、ニトリルゴム (NBR)、ブチルゴム (IIR)、クロロプロレンゴム (CR) などが挙げられる。

また、これらゴムの誘導体、例えば錫化合物で変性されたポリブタジエンゴムやエボキシ変性、シラン変性、マレイン酸変性された上記ゴムなども用いることができ、これらのゴムは単独でも、二種以上組み合わせて用いても良い。

【0043】

本発明の(c)成分のゴム補強剤としては、各種のカーボンブラック以外に、ホワイトカーボン、活性化炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム等の無機補強剤やシンジオタクチック1, 2ポリブタジエン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ハイスクレーン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂及び石油樹脂等の有機補強剤があり、特に好ましくは、粒子径が90nm以下、ジブチルフタレート(DBP)吸油量が70ml/100g以上のカーボンブラックで、例えば、FEF、FFGPF、SAF、ISAF、SRF、HAF等が挙げられる。

【0044】

前記各成分を、ビニル・シスポリブタジエン(a)20~80重量%と、(a)以外のジエン系ゴム(b)80~20重量%とからなるゴム成分(a)+(b)100重量部と、ゴム補強剤(c)25~55重量部の条件を満足すべく配合する。

【0045】

前記ビニル・シスポリブタジエンの量が前記下限より少ないと、ダイスウェルが大きくなり加硫物の発熱性が低いゴム組成物が得られず、ビニル・シスポリブタジエンの量が前記上限より多いと、組成物のムーニー粘度が大きくなりすぎて成形性が悪くなる。前記ゴム補強剤の量が前記下限より少ないとダイスウェルが大きくなり、逆に前記上限より多いとムーニー粘度が大きくなりすぎて混練りが困難となり、好ましくない。

【0046】

本発明のベーストレッド用ゴム組成物は、前記各成分を通常行われているバンバー、オーブンロール、ニーダー、二軸混練り機などを用いて混練りすることで得られる。混練温度は、当該ビニル・シスポリブタジエンに含有される1, 2ポリブタジエン結晶纖維の融点より低い必要がある。この1, 2ポリブタジエン結晶纖維の融点より高い温度で混練すると、ビニル・シスポリブタジエン中の微細な短纖維が溶けて球状の粒子等に変形してしまうから好ましくない。

【0047】

本発明のゴム組成物には、必要に応じて、加硫剤、加硫助剤、老化防止剤、充填剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸など、通常ゴム業界で用いられる配合剤を混練してもよい。

【0048】

加硫剤としては、公知の加硫剤、例えば硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などが用いられる。

【0049】

加硫助剤としては、公知の加硫助剤、例えばアルデヒド類、アンモニア類、アミン類、ケニアジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサンテート類などが用いられる。

【0050】

老化防止剤としては、アミン・ケトン系、イミダゾール系、アミン系、フェノール系、硫黄系及び憲系などが挙げられる。

【0051】

充填剤としては、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、リサージュ、珪藻土等の無機充填剤、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。

【0052】

プロセスオイルは、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系のいずれを用いてもよい。

【0053】

本発明のノーハードレントゴム組成物は、ノーハードルが小さく、加硫物が低燃付はため、従来公知のペーストレッド用ゴム組成物に代えて、乗用車、バス、トラック、飛行機、ランフラットタイヤ等のタイヤ部材として他のタイヤ部材（キャップトレッド、サ行機、サイドウォール補強層、ペーストレッド、カーカス、ベルト、ピード等）と組み合わせて使用することができる。

【0054】

以下、実施例及び比較例を示して、本発明について具体的に説明する。実施例及び比較例において、ビニル・シスボリブタジエンゴムの素ゴムの物性、及び得られたペーストレッド用ゴム組成物の配合物の物性と加硫物の物性は以下のようにして測定した。

(1) 沸騰n-ヘキサン不溶分 (H.I.)；2 g のビニル・シスボリブタジエンゴムを 0.0 ml の n-ヘキサンにて 4 時間ソックスレー抽出器によって沸騰抽出した抽出残部を重量部で示した。

(2) ムーニー粘度；ビニル・シスボリブタジエンゴム、及びビニル・シスボリブタジエンゴムの配合物を J I S K 6 3 0 0 に準じて 100 °C にて測定した値である。

(3) シスボリブタジエンゴムのトルエン溶液粘度；シスボリブタジエンの 25 °C における 5 重量% トルエン溶液の粘度を測定してセンチボイス (c p) で示した。

(4) ダイ・スウェル；加工性測定装置（モンサント社、M P T）を用いて配合物の押出加工性の目安として 100 °C、100 sec⁻¹ のせん断速度で押出時の配合物の断面積とダイオリフィス断面積（但し、L/D = 1.5 mm / 1.5 mm）の比を測定して求めた。また比較例を 100 とし、指数を算出した。数値が小さい程押し加工性が良好なことを示す。

(5) 引張弾性率；J I S K 6 2 5 1 に従い、引張弾性率 M 3 0 0 を測定した。また比較例を 100 とし、指数を算出した。数値が大きい程引張応力が高いことを示す。

(6) 低発熱性；J I S K 6 2 6 5 に規定されている測定方法に準じて測定した。また比較例を 100 とし、指数を算出した。数値が小さい程良好な物性であることを示す。

【0055】

(実施例)

(ビニル・シスボリブタジエンサンプル 1 の製造)

(A) ビニル・シスボリブタジエンの製造

窒素ガスで置換した内容 1.5 L の攪拌機つきステンレス製反応槽中に重合溶液 1.0 L (ブタジエン；31.5 wt%、2-ブテン類；28.8 wt%、シクロヘキサン；39.7 wt%) を入れ、水 1.7 mmol、ジエチルアルミニウムクロライド 2.9 mmol、二硫化炭素 0.3 mmol、シクロオクタジエン 13.0 mmol、コバルトオクトエート 0.005 mmol を加え、40 °C で 20 分間攪拌し、1,4 シス重合を行った。この時少量のシスボリブタジエン重合液を反応槽より取り出し、乾燥した後得られたシスボリブタジエンゴムのトルエン溶液粘度を測定したところ 175 であった。その後、ブタジエン 150 ml、水 1.1 mmol、トリエチルアルミニウムクロライド 3.5 mmol、コバルトオクトエート 0.04 mmol を加え、40 °C で 20 分間攪拌し、1,2 シンジオ重合を行った。これに老化防止剤エタノール溶液を加えた。その後、未反応のブタジエン及び 2-ブテン類を蒸発除去し、収量 66 g で、H I ; 40.5% のビニル・ブタジエン及び 2-ブテン類を得た。このうち 58 g のビニル・シスボリブタジエンをシクロヘキサンに溶解させ、ビニル・シスボリブタジエンスラリーを作製した。

【0056】

(B) シスボリブタジエンの製造

窒素ガスで置換した内容 1.5 L の攪拌機つきステンレス製反応槽中に、重合溶液 0.0 L (ブタジエン；31.5 wt%、2-ブテン類；28.8 wt%、シクロヘキサン；39.7 wt%) を入れ、水 1.7 mmol、ジエチルアルミニウムクロライド 2.9 mmol、シクロオクタジエン 20.0 mmol、コバルトオクトエート 0.005 mmol を加え、60 °C で 20 分間攪拌し、1,4 シス重合を行った。これに老化防止剤エタノール溶液を加えて重合を停止した。その後、未反応のブタジエン及び 2-ブテン類を蒸発

述べし、0.1gのムーラー一拍に ムラ・V、トルネン浴液一拍に 4.0. 0.5ml へ小リノノンエニシ、この操作を2回実施し、合わせて 162g のシス-ボリブタジエンをシクロエンを得た。この操作を2回実施し、合わせて 162g のシス-ボリブタジエンをシクロヘキサンに溶解させ、シス-ボリブタジエンシクロヘキサン溶液を作製した。

[0057]

(A) ± (B) 混合物ビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造

[0 0 5 8]

(ビニル・シスボリブタジエンサンプル2の製造)

(ビニル・シスポリブタジエン)の製造)窒素ガスで置換した内容5Lの攪拌機つきステンレス製反応槽中に、重合溶液3.5L(ブタジエン;31.5wt%、2-ブテン類;28.8wt%、シクロヘキサン;39.7wt%)を入れ、水5.3mmol、ジエチルアルミニウムクロライド10.5mmol、二硫化炭素1.8mmol、シクロオクタジエン40.0mmol、コバルトオクトエート0.04mmolを加え、40℃で20分間攪拌し、1,4シス重合を行った。その後、ブタジエン560mL、水4.5mmol、トリエチルアルミニウムクロライド1.4mmol、コバルトオクトエート0.04mmolを加え、40℃で20分間攪拌し、1,2シンジオ重合を行った。これに老化防止剤エタノール溶液を加えて重合を停止し、1,2シンジオ重合を行った。その後、未反応のブタジエン及び2-ブテン類を蒸発除去し、105℃で6.0分間真空乾燥して、1,4シス-1,2ビニル重合体350g得た。このVCRは、ML;58.0、HI;11.8%であった。

[0 0 5 9]

前記サンプル1とサンプル2の物性を表1に示した。

[0060]

【表1】

	サンプル1	サンプル2
成分(A) シスポリブタジエンのトルエン溶液粘度 H. I. (%)	175 40.5	— —
成分(B) ムーニー粘度 トルエン溶液粘度	29 48.3	— —
全ポリマー シスポリブタジエンのトルエン溶液粘度 ムーニー粘度 H. I. (%)	— 61.1 11.9	49.9 58.8 11.8

[0061]

(寒施例 1~5) (比較例 1~4)

前記サンプル1及びサンプル2を用い、表2に示す配合処方のうち、加硫促進剤、硫黄を除く配合剤を1.7Lの試験用パンパリーミキサーを使用して混練し、サイドウォール用ゴム組成物である混練物を得た。この際、最高混練温度を170～180℃に調節した。次いで、この混練物を10インチロール上で加硫促進剤、硫黄を混練し、これをシート状にロール出した後、金型に入れて加硫し、加硫物を得た。加硫は150℃、30分で行った。結果をまとめて表2に示す。

[0062]

実施例の組成物は、弾性率が大幅に改善されて、且つダイスウェルと発熱特性が高度にバランスしている。一方、比較例の組成物においては、カーボンブラックの配合量が多いと

九六付はノルレ、又にノーノノソノソロ里ノツないノノヘソルニ押江半ナハ
幅に悪化する。また、本発明のビニル・シスボリブタジエンの使用量が少ないと改善効果
は期待するレベルに到達しなかった。

【0063】

【表2】

配合表	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
	サンプル1	サンプル1	サンプル1	サンプル1	サンプル1	サンプル1	サンプル2	サンプル1	サンプル1	サンプル1				
ビニル・シスボリブタジエン 種類 量(部数)	50	70	30	50	50	50	50	50	50	50	10	90	50	40
NR(注1)	50	30	70	50	50	35	40	60	20	10	10	10	10	10
カーボンブラック N330	40	40	40	50	35	40	60	20	40	10	5	5	5	5
アロマティックオイル	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	2	2	2	2
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	1	1	1	1
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0.7	0.7	0.7	0.7
老化防止剤(注2)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	107	107	107	107
加硫促進剤(注3)	1.0	0.9	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	82	82	82	82
硫黄	1.5	1.7	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	100	90	90	100
配合物物性 ダイスウェル指数	83	76	97	74	92	100	72	117	107	107				
加硫物物性 300%引張弾性率(指數)	137	149	106	147	120	100	157	80	82	82				
発熱特性 (指數)	84	80	89	96	77	100	112	90	100	100				

(注1) NR; RSS#1

(注2) 老化防止剤; アンテージAS(アミンとケトンの反応物)

(注3) 加硫促進剤; ノクセラーCZ(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールス

ルフェンアミド

【要約】

加硫物が低発熱性で、ダイスウェルの小さいペーストレッド用ゴム

組成物を得ることを目的としている。

【解決手段】 1, 3-ブタジエンと炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物中の1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、引き続き得られた重合反応混合物中の1, 3-ブタジエンを1, 2重合する工程から得られたビニル・シス-ポリブタジエン、1, 3-ブタジエンを1, 2重合する工程から得られたビニル・シス-ポリブタジエン、および上記工程で得られたシス-ポリブタジエンを溶液混合することを特徴とするビニル・シス-ポリブタジエンゴムとそれ以外のジエン系ゴムからなるゴム成分とゴム補強剤からなることを特徴とするペーストレッド用ゴム組成物に関する。

【選択図】

なし

000000206

20010104

住所変更

山口県宇部市大字小串1978番地の96

宇部興産株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/023377

International filing date: 20 December 2005 (20.12.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-010691
Filing date: 18 January 2005 (18.01.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 27 April 2006 (27.04.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse